

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-087646

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int. Cl. B01J 20/18
B01D 53/02
C01B 39/02

(21)Application number : 2000-252194 (71)Applicant : PRAXAIR TECHNOL INC

(22)Date of filing : 23.08.2000 (72)Inventor : GULIANTS VADIM

(30)Priority

Priority	1999 382601	Priority	25.08.1999	Priority	US
number :		date :		country :	

(54) INNOVATIVE ADSORBENT FOR SELECTIVELY ADSORBING NITROGEN FROM OTHER GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an absorbent having improved nitrogen selectivity, high hydrothermal stability, low affinity with water, and capable of being produced at a low cost.

SOLUTION: The invention provides an innovative adsorbent containing about 1 to 100% of a monovalent cation and about 0 to 100% of a divalent cation and having a skeletal structure of BEA, BOG, CAN, EUO, FER, GME, LTL, MAZ, MEI, MEL, MFI, MFS, MOR, MTT, MTW, NES, OFF, STI, TON, VET or the structure of their mixture for selectively adsorbing nitrogen from a gas mixture especially by pressure-swing-adsorption method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection][Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-87646

(P 2 0 0 1 - 8 7 6 4 6 A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001. 4. 3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B01J 20/18		B01J 20/18	B
B01D 53/02		B01D 53/02	Z
C01B 39/02		C01B 39/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-252194 (P 2000-252194)	(71) 出願人	392032409 プラクスエア・テクノロジー・インコーポ レイテッド アメリカ合衆国06810-5113コネティカッ ト州ダンバリー、オールド・リッジバリー ・ロード39
(22) 出願日	平成12年8月23日 (2000. 8. 23)	(72) 発明者	ヴァディム・グリアンツ アメリカ合衆国オハイオ州シンシナティ、 スピンドルヒル・ドライブ2531、アパート メント6
(31) 優先権主張番号	0 9 / 3 8 2 6 0 1	(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)
(32) 優先日	平成11年8月25日 (1999. 8. 25)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 窒素を別のガスから選択的に吸着させるための新規の吸着剤

(57) 【要約】

【課題】 改善された窒素選択性、熱水安定性を有し、水に対する親和性が低く且つ低い製造コストで製造することができる吸着剤を提供すること。

【解決手段】 本発明は、特に圧力変動式吸着法において、ガス混合物から窒素を選択的に吸着させるための、一価カチオン約0~100%及び二価カチオン約0~100%を含有し、BEA、BOG、CAN、EUO、FER、GME、LTL、MAZ、MEI、MEL、MFI、MFS、MOR、MTT、MTW、NES、OFF、STI、TON、VET骨格又はそれらの混合物の構造を有する新規の吸着剤を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 BOG、EUO、FER、GME、MAZ、MEI、MEL、MFI、MFS、MOR、MTT、MTW、NES、OFF、STI、TON、VET 骨格及びそれらの混合物より成る群から選択される構造を有し、且つ当量基準で一価カチオン約 0%～約 100%、二価カチオン約 0%～約 100%及びそれらの混合物を含む交換可能カチオンを有し、且つ単位 T 部位当たりの最小陰電荷密度 -0.11 陰電荷単位を有する、吸着剤。

【請求項 2】 ガス混合物をこのガス混合物から窒素ガスを選択的に吸着する吸着剤と接触させて窒素ガスを前記ガス混合物から分離するための方法であって、前記ガス混合物を請求項 1 記載の吸着剤と接触させることを特徴とする、前記方法。

【請求項 3】 窒素及び酸素ガスを含有する供給ガス混合物を第一の圧力下で吸着剤と接触させて窒素を前記吸着剤中に選択的に吸着させて前記ガス混合物から分離された酸素ガスに富んだ第一のガス生成物を製造し、次いで前記吸着剤上の圧力を前記の第一の圧力より低い第二の圧力まで低下させて前記供給ガス混合物からの窒素ガスに富んだ第二のガス混合物を前記吸着剤から脱着させる、窒素ガスを酸素ガスから分離するための方法であって、吸着剤として請求項 1 記載の吸着剤を利用することを特徴とする、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゼオライト及びシリカアルミノ磷酸塩のような新規の微孔質吸着剤、それらの製造方法並びに窒素と別のガスとを含有するガス混合物からの窒素ガスの選択的分離におけるそれらの使用に関する。より特定的には、本発明は、イオン交換可能なカチオン（以下、イオン交換性カチオン又は単に交換性カチオンと言う）として一価及び（又は）二価カチオンのみを本質的に有する、窒素を別のガスから選択的に分離するための新規の吸着剤に関する。本発明は特に、窒素を別のガスから選択的に分離するための吸着剤であって、イオン交換性カチオンとして本質的にリチウムのみを有する、又はリチウムを本質的に別の一価カチオン及び（若しくは）二価カチオンのみと共に有する、リチウムカチオン含有吸着剤である、前記吸着剤に関する。本発明は特に、窒素を別のガスから選択的に分離するための新規の吸着剤であって、イオン交換性カチオンとして本質的に二価カチオンのみを有する二価カチオン含有吸着剤である、前記吸着剤に関する。これら新規の吸着剤は、改善された熱安定性、特に熱水安定性、及び高い窒素分離効率をもたらす改善された窒素選択性を有する。

【0002】

【従来の技術】窒素を酸素、アルゴン等のような別のガ

スから工業的大規模で分離することが望まれる場合には、分別蒸留が最もよく用いられる。しかしながら、この分別蒸留法は非常に資本集約的であり、比較的小規模な工業的用途については新たな分離方法、特に吸着法に次第に置き換えられてきている。例えば、分別蒸留ガス分離法の代替法として圧力変動式吸着（PSA）が用いられている。これらの吸着法における好ましい吸着剤としては一般的に、高い吸着能力及び一般的に高い選択性のために、ゼオライトが用いられている。

10 【0003】これらの望ましい吸着及び選択特性は少なくとも部分的にはゼオライト構造の微孔質性状によるものであり、そこでは寸法のばらつきがない多数の細孔がゼオライトの格子骨格全体に広がり、露出したカチオンが細孔中のはっきりとしたばらつきのない位置を占める。

【0004】例えばMiltonの米国特許第2882243号明細書には、窒素と酸素とを分離するための吸着剤として、1.85±0.5のシリカ／アルミナ比を有し且つ水素、アンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は遷移金属カチオンを含有するゼオライトAを用いることが記載されている。

20 【0005】McKeeの米国特許第3140933号明細書には、窒素と酸素とを分離するための吸着剤として、アルカリ金属又はアルカリ土類金属でイオン交換されたゼオライトXを用いることが記載されている。そのイオン交換は徹底的なものではなく、そのゼオライトXはテンプレート剤としてナトリウムを用いて合成されたものである。用いられる部分的にイオン交換された材料は実際にはナトリウム／アルカリ金属又はナトリウム／アルカリ土類金属混合ゼオライトである。米国特許第3140933号明細書によれば、ナトリウムカチオンの一部がリチウムカチオンで置き換えられた時に窒素吸着が改善され、米国特許第4859217号明細書によれば、高度にリチウム交換された（即ちリチウムでイオン交換された）形のゼオライトXは水素、アルゴン及びメタンのような低極性物質を含有するガス流からの窒素の分離を改善する。

40 【0006】しかしながら、リチウム交換吸着剤（即ちリチウムでイオン交換された吸着剤。以下、「・・・交換吸着剤」とは、・・・でイオン交換された吸着剤を意味する。）は水に対して非常に高い親和性を有し、この水は吸着された時にゼオライトの吸着能力を有意に低下させる。残念ながら、リチウム交換されたゼオライトは熱水安定性が劣り、商業的規模で容易に脱水させることができなくて有意の量のカチオン加水分解をこうむってしまい、これはゼオライト含有量の損失及び空気分離力が劣った吸着剤をもたらす。

【0007】米国特許第4925460号明細書には、約2.1～2.8のSi／Al比を有し且つLiの形のイオン交換性カチオンの容量少なくとも65%を有する

リチウム交換キャバザイト（斜方沸石）を用いて、吸着熱が異なる成分を含むガス混合物を分離するための方法、例えば空気から窒素を分離するための方法が開示されている。

【0008】米国特許第5562756号明細書には、Si/Al比が2.0よりも小さく、リチウムカチオン交換が少なくとも80%であり、残りのカチオンがカルシウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、マンガン、ナトリウム、カリウム及びそれらの混合物より成る群から選択される、窒素を酸素から選択的に吸着分離するための結晶質EMT構造（好ましくは結晶質FAU構造との連晶であってEMT構造含有率が5~100%の範囲である前記連晶を包含する）が開示されている。

【0009】残念ながら、水分子はゼオライトに対して高い吸着親和性を有する。従って、吸着した水は少量でもゼオライトの吸着能力を有意に低下させるので、最適吸着性能を達成するためには、ゼオライトを高温において脱水させることが必要である。特定のには、良好な窒素容量及び窒素/酸素選択性を示すゼオライトリチウムA及びXは、酸素PSA吸着剤として好適であることができる。酸素PSA分離にそれらを用いることは、米国特許第5413625号明細書に記載されて特許請求されている。これらのゼオライトは、脱水温度を慎重に制御することを条件として、脱水を可能にするのに十分な熱安定性を有する。しかしながら、工業的条件下において多量のゼオライトを脱水する間中ずっと正確な制御を維持することは困難であり且つ経費がかかることがしばしばある。従って、結晶構造崩壊温度よりも十分に低い温度において必要な程度の脱水を達成する吸着剤を用いることが望ましい。

【0010】米国特許第5616170号明細書（特開平9-169506号公報に対応）及びヨーロッパ特許公開第0758561A1号明細書には、ガス混合物から窒素を選択的に吸着するものとして、イオン交換性カチオンが当量基準でリチウムカチオン95~50%、アルミニウム、セリウム、ランタン及び混合ランタニドの内の1種以上の三価イオン4~50%並びにその他のカチオン0~15%から成る、キャバザイト（斜方沸石）、オフレタイト（offretite）、エリオナイト（毛沸石）、レピナイト、モルデナイト（モルデン沸石）、グメリナイト（グメリン沸石）、ゼオライトA、ゼオライトT、EMC-2、ZSM-3、ZSM-18、ZK-5、ゼオライトL並びにベータゼオライトが開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、改善された窒素選択性、熱水安定性を有し、水に対する親和性が低く且つ低い製造コストで製造することができる吸着剤に対する要求が依然として存在する。本発明の吸着剤は、これらの望まれる特徴の1つ以上を提供する。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明の簡単な概要

本発明によって、ガス混合物から窒素を分離するのに有用で、改善された窒素選択性、熱水安定性、低減された水親和性及び低減された生産コストを特徴とする、新規の吸着剤が提供される。これらの新規の吸着剤は、PSA及び（又は）TSA法によってガス混合物から窒素を分離するのに特に有用である。本発明の吸着剤は、BEA、BOG、CAN、EUO、FER、GME、LTL、MAZ、MEI、MEL、MFI、MFS、MOR、MTT、MTW、NES、OFF、STI、TON、VET骨格及びそれらの混合物であるのが好ましく、これら吸着剤は、当量基準で一価カチオン約0%~約100%、二価カチオン約0~約100%及びそれらの混合物（一価カチオン及び（又は）二価カチオンの合計は100%である）をイオン交換性カチオンとして有するものである。これらの吸着剤は特に、当量基準でリチウムカチオン約0%~約100%、その他の一価カチオン約0~約100%及び二価カチオン約0~約100%並びにそれらの混合物をイオン交換性カチオンとして有するものである。これらの吸着剤は、当量基準でリチウムイオン約10%~約99%を有し且つ残りのイオン交換性カチオンが実質的に一価又は二価カチオンのみであるものをイオン交換性カチオンとして有するのが特に好ましい。一般的には、リチウムカチオン含有吸着剤は、リチウム約10%~約99%、二価カチオン約1%~約90%及びその他の一価カチオン約0%~約90%、好ましくは約1%~約90%を有する。これらの吸着剤は特に、当量基準で二価カチオン約0%~約100%、好ましくは約95~99%をイオン交換性カチオンとして有する。

【0013】

【発明の実施の形態】好ましい具体例の詳しい説明

新規の吸着剤構造の分子モデリング及び収着特性情報に基づけば、BEA、BOG、CAN、EUO、FER、GME、LTL、MAZ、MEI、MEL、MFI、MFS、MOR、MTT、MTW、NES、OFF、STI、TON、VET骨格及びそれらの混合物から選択される四面体骨格を有し且つ一価カチオン約0%~約100%、二価カチオン約0~約100%及びそれらの混合物を有する新規の吸着剤がガス混合物から窒素を選択的に分離するのに特に好適であることが見出された。

【0014】本発明に従えば、一価及び（又は）二価カチオン含有吸着剤は、優れた窒素吸着及び選択性、熱安定性、並びに手頃な生産コストによって特徴付けられる。

【0015】モレキュラーシーブ骨格は上に列挙した任意のものであってよいが、この骨格はBOG、CAN、EUO、FER、MAZ、MEL、MFI、MFS、MTT、MTW、NES、STI、TON、VET及びそ

れらの混合物から選択されるのが好ましい。四面体骨格を識別する3文字略号は、IUPACゼオライト命名法委員会(IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature)によって発表されて「ゼオライト構造タイプの図解書(Atlas of Zeolite Structure Types)」第4改訂版(1996年)(W.M. Meierら)に記載された規則に従って国際ゼオライト協会(International Zeolite Association)によって割り当てられた構造タイプ略号である。

【0016】本発明の新規の吸着剤中の様々な二価カチオンは、アルカリ土類金属カチオン、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガ、銅(II)、カドミウム及びそれらの混合物から選択される。本発明の新規の吸着剤中の一価カチオンは、アルカリ金属カチオン、ヒドロニウム、銅(I)、銀、タリウム及びそれらの混合物から選択される。

【0017】本発明の吸着剤は、当量基準で一価カチオン約0~約100%及び二価カチオン約0~約100%を交換性カチオンとして有するのが一般的である。本発明の吸着剤は特に、リチウムカチオン約0~約100%並びに二価カチオン及びその他の一価カチオン約0~約100%を有する。本発明の純粋なリチウムカチオン交換吸着剤中のリチウムの好ましい割合は、当量基準で少なくとも95%であるのが一般的であり、少なくとも98%又は99%であるのが好ましい。残りのイオン交換性カチオンは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、ヒドロニウム及びそれらの混合物であるのが一般的である。リチウム/一価カチオン交換吸着剤中のリチウムの割合は、当量基準で少なくとも10%であるのが一般的であり、少なくとも95%であるのが好ましい。リチウム/二価カチオン交換吸着剤中のリチウムの割合は、当量基準で少なくとも10%であるのが一般的であり、少なくとも80%であるのが好ましい。リチウム/一価及び二価カチオン交換吸着剤中のリチウムの割合は、当量基準で少なくとも10%であるのが一般的であり、少なくとも85%であるのが好ましい。本発明の純粋な二価カチオン交換吸着剤中の二価カチオンの好ましい割合は、当量基準で少なくとも95%であるのが一般的であり、少なくとも98%又は99%であるのが好ましい。

【0018】細孔寸法も重要な選択基準であり、次の2つの主な理由で重要である。第一に、細孔は窒素及び酸素のような二原子分子の吸着を可能にするのに充分に大きいべきであり、即ち3.6Åより大きいべきである。第二に、本発明者による窒素吸着の分子モデリングでは、窒素分子は露出したカチオンにおいて直線状の筒状細孔の方向に対してエンド・オン(真向き)の幾何学的関係で(即ち細孔の奥の方向に)又は半径方向に吸着されるということが示された。このような幾何学的配置は、窒素の物理吸着及びN₂/O₂分離選択性にとって最

適であると信じられる。これらの吸着部位が露出したLi⁺カチオンと結びつけられた場合、吸着される窒素分子の有利なエンド・オン方向付けに必要な最小細孔寸法は4.2Åだった。上記のことから見て、本発明のN₂選択性吸着剤の好ましい最小細孔寸法は約4.2Åである。

【0019】本発明の好ましい吸着剤を決定するためのさらなる基準は、骨格の陰電荷密度である。特に、この電荷密度は、窒素吸着及びN₂/O₂選択性を支配する骨格外カチオンの含有率を規定する。本発明においては、どの骨格の組成においても、単位T部位当たりの最小陰電荷密度は-0.11陰電荷単位であるのが好ましい。

【0020】本発明はまた、かかる新規の吸着剤の製造方法をも提供する。この方法は、一価カチオン交換された形のBEA(β)、BOG、CAN、EUO、FER、GME、LTL、MAZ、MEI、MEL、MFI、MFS、MOR、MTT、MTW、NES、OFF、STI、TON、VET骨格及びそれらの混合物を含む群からの吸着剤を、別の所望の一価カチオン塩の溶液で、この後者の一価カチオン交換が所望のレベルで達成されるまでイオン交換し、その後所望ならばこうして製造されたこの一価カチオン交換吸着剤を、一価及び(又は)二価カチオン塩の溶液で、特定された範囲内の一価及び二価カチオン当量比を提供するのに充分な割合で前者の一価カチオンが後者の一価及び(又は)二価カチオンに置き換えられるまでイオン交換することを含む。

【0021】より特定的には、本発明はまた、かかる新規の吸着剤の製造方法であって、リチウム以外のアルカリ金属カチオンを有する形の本発明の吸着剤を、リチウム塩の溶液で、リチウム交換が所望のレベルで達成されるまでイオン交換し、その後所望ならばこうして製造されたリチウム吸着剤を、一価又は二価カチオン塩の溶液で、特定された範囲内のリチウム/一価及び二価カチオン当量比を提供するのに充分な割合でリチウムカチオンが一価又は二価カチオンに置き換えられるまでイオン交換することを含む、前記製造方法をも提供する。

【0022】イオン交換の順序は重要ではない。本発明の吸着剤の好ましい製造方法は、ナトリウム又はアンモニウム形のベース吸着剤をリチウム塩の溶液で吸着剤中にさらなるリチウムを導入することができなくなるまでイオン交換し、次いでこうして製造されたリチウム形の吸着剤を適切な一価及び(又は)二価カチオン塩の溶液で所望のLi⁺/(Li⁺+M⁺+M²⁺)比が達成されるまでイオン交換するものである。Ca形のような純粋な二価カチオン形は、ナトリウム又はアンモニウム形のベース吸着剤を二価カチオン塩の溶液で吸着剤中にさらなる二価カチオンを導入することができなくなるまで直接イオン交換することによって製造することができる。吸着剤をイオン交換するための技術は当業者によく知られ

ており、従ってここでは詳しく説明することはない。場合によっては、吸着剤のスチーム損傷を最小限にするために、部分的にイオン交換された吸着剤を分離し、乾燥させ、150～600℃、好ましくは300～500℃において制御された条件下で熱で活性化させ、次いでイオン交換の最終段階を実施することが必要なことがある。

【0023】別法として、ベース吸着剤を最初に1種以上の特定の一価及び（又は）二価カチオンで所望のレベルまでイオン交換し、次いで特定されたレベルまでリチウム交換することもできる。別法として、ベース吸着剤をリチウムカチオンと1種以上の特定の二価及び（又は）二価カチオンとで同時に交換することもできる。場合によっては、合成されたままの吸着剤を、吸着剤相を結晶化させるために用いられた有機テンプレートを除くために、イオン交換工程の前にか焼することが必要なことがある。このテンプレートの除去は当業者によく知られており、従ってここでは詳しく説明することはない。テンプレートが除去された後に、部分的に又は完全に水素交換された形（H形）の本発明の吸着剤を、所望の一価及び（又は）二価カチオン交換を果すために、水中又は極性非プロトン系溶剤中に所望の一価及び（又は）二価カチオンを含有させた溶液で滴定することができる。H形の吸着剤の滴定の後に、プロトン以外のイオン交換性カチオンは水性媒体中での慣用のイオン交換によって置き換えられる。

【0024】本発明の1つの具体例においては、イオン交換性カチオンの約0～100%が一価イオンであり且つ前記カチオンの約0～100%が二価イオンである。本発明の好ましい吸着剤は、当量基準でリチウム約0～約100%、二価カチオン約0～約100%及びその他の一価カチオン約0～約100%をイオン交換性カチオンとして有する。場合によっては、リチウムカチオン含有吸着剤中の二価カチオン及び（又は）その他の一価カチオンは、本発明の吸着剤を製造するために採用した手順の結果としての残留物であってもよい。リチウム含有吸着剤中の残留イオンは一般的にナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アンモニウム、ヒドロニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛及び銅であることができる。

【0025】二価カチオン交換吸着剤は純粋なリチウム形の吸着剤より良好な熱安定性特徴を有するので、場合によっては、残留イオン交換性カチオンの一部又は全部として二価カチオンを用いるのが望ましい。二価カチオン交換吸着剤はまた、ナトリウム、アンモニウム及びカリウム形の吸着剤より優れた窒素吸着特性をも有する。本発明の好ましい吸着剤は、当量基準で20%未満の二価カチオンを有する。場合によっては、所定の吸着剤構造中のこれらカチオンの一部又は全部を一価及び（又は）二価カチオンで交換することが実行可能ではないこ

とがある。このような場合、これらのイオン交換可能ではないカチオンは遮蔽された部位に配置され、ガス分子と相互作用することができない。

【0026】本発明の吸着剤は様々な物理的形態を有することができる、生成物の正確な物理的形態は窒素ガス分離方法におけるその有用性に影響を及ぼすことがある。本発明の吸着剤が工業的吸着装置中に用いられる場合、マクロポアの拡散を制御するために吸着剤を凝集させる、例えばペレット化させるのが好ましいことがあり、また、工業的寸法の吸着カラムにおいては粉末状の吸着剤を圧縮成形することによってカラムを流通するのを防止し又は少なくとも有意に低減させることができる。吸着剤業界の当業者ならば、粉末形態の吸着剤を凝集させるための慣用の技術を知っている。かかる技術は通常吸着剤をバインダー（これは典型的にはクレーである）と混合し、この混合物を典型的には押出又はビーズ成形によって成形して凝集体にし、成形された吸着剤／バインダー混合物を約600～700℃の温度に加熱して未加工凝集体を耐破砕性のものにするのを伴う。

【0027】吸着剤を凝集させるために用いられるバインダーには、クレー、シリカ、アルミナ、金属酸化物及びそれらの混合物が包含され得る。さらに、吸着剤は、バインダーとして存在するシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア、シリカジルコニア、シリカートリア、シリカベリリア及びシリカチタニア、並びにシリカアルミナートリア、シリカアルミナジルコニアのような三元組成物並びにクレーのような材料と共に成形することができる。上記の材料及び活性吸着剤の相対割合は広い範囲で変えることができ、吸着剤含有率は複合体の重量に対して約1～約99重量%の範囲である。吸着剤を使用前に成形して凝集体にする場合には、かかる凝集剤は直径1～約4mmであるのが望ましい。

【0028】凝集は本発明の吸着剤を製造するために必要なリチウム及びその他の金属カチオン交換の前又は後に実施することができ、例えば最初に一価及び（又は）二価カチオン交換吸着剤を製造し、次いで凝集を実施することができる、また、すでに凝集形態にある吸着剤をイオン交換用の出発物質として用いることもできる。より特定のには、リチウム含有吸着剤の場合には後者が好ましい。一般的に、後者が好ましい。何故ならば、ナトリウム形態のベース吸着剤は通常本発明のリチウム／一価及び（又は）二価カチオン交換吸着剤より熱安定性が高く、従って凝集プロセスにおいて採用される高温からの損傷を受けにくいからである。しかしながら、たとえ出発物質として用いられるナトリウム形態の吸着剤が凝集プロセスの際に活性化されていたとしても、リチウム／一価及び（又は）二価カチオン交換吸着剤の活性化は必要であるということに留意されたい。

【0029】本発明の吸着剤は、任意の慣用のタイプの

窒素ガス分離法、特にPSA及びTSA、好ましくはPSA法に用いることができ、本発明の方法の実施条件は一般的に先行技術の方法において採用されているものと同じである。従って、本発明のPSA分離法においては、第一に、吸着圧は約35～約65psiaの範囲であるのが典型的であり、第二に、脱着圧は3.7～約16.7psiaの範囲であるのが典型的である。この方法が実施される温度は、温度が高くなるにつれて吸着能力が衰えるということに制限を受けるのみであり、このことはすべてのその他の吸着剤についても起こることである。典型的にはこの方法は約-15℃～約+60℃の範囲の温度において実施される。

【0030】本発明は特に窒素及び酸素を含有する供給ガスから窒素を分離するためのPSA法であって、窒素及び酸素ガスのガス状供給混合物を第一の圧力で本発明の吸着剤と接触させて窒素を前記吸着剤中に選択的に吸着させて前記供給混合物より高い割合で酸素を含有する第一のガス状生成物混合物を製造し、この第一の生成物混合物を吸着剤から分離し、吸着剤上の圧力を前記の第一の圧力より低い第二の圧力まで低下させて供給混合物より高い割合で窒素を含有する第二のガス状生成物混合物を吸着剤から脱着させることを含む、前記方法を提供する。

【0031】本発明の窒素ガス分離法が約-15～約70℃の温度において実施されるPSA法である場合、吸着工程は約35～約65psiaの範囲の絶対圧において実施するのが一般的であり、吸着剤は約3.7～約16.7psiaの範囲の絶対圧において再生される。本発明の窒素分離法がTSA法である場合、吸着工程は約-20℃～約50℃の範囲内の温度において実施するのが一般的であり、吸着剤は約0℃～約350℃の範囲内の温度において再生される。

【0032】

【実施例】以下、本発明の好ましい吸着剤及びそれらの製造方法を示すために実施例を与えるが、これら実施例は単に例示として与えたものである。

【0033】例1：リチウム交換吸着剤の製造

Si/Al比5.0のゼオライトモルデナイト(MOR, Zeolon-100, Na形、大きい口)は、Norton Companyから得られた。このゼオライトNa-モルデナイトに

対して、LiOHでpH9.3に調節した2M塩化リチウム溶液を用いた6つの静的交換装置(それぞれゼオライトモルデナイト中に存在するベースカチオンの量の6倍過剰のリチウムイオンを含有する)を用いて、90℃において20時間リチウムイオン交換を実施した。最終的なリチウム交換されたサンプルを、LiOHでpH9.3に調節された多量の脱イオン水で洗浄し、オーブン中で110℃において乾燥させた。元素分析は、完全なリチウム交換を示した。

【0034】例2：本発明の吸着剤の収着特性

ステンレス鋼真空/加圧システム中に封入したSartorius微量天秤を用いて、200～4500トルの範囲において、例1のリチウム交換吸着剤に対する窒素及び酸素についての吸着等温線を重量的に測定した。サンプル約100mgを慎重に脱気し、その温度を30℃ずつ上昇させた。その温度上昇は、サンプルが各中間温度において一定重量に達した後に行なった。このサンプルを350℃の最終活性化温度に12時間保ち、次いで吸着等温線測定のために26℃に冷ました。例1のゼオライトの窒素及び酸素についての吸着等温線及び選択性を図1～図2及び表1に示す。比較のために、従来の市販のゼオライト5A及び13Xの窒素及び酸素についての吸着等温線も示す。吸着等温線を3パラメーターLRC等温線モデルに適合させた。26℃における純粋ガス等温線に対するLRC適合に混合規則を適用することによって、2つの吸着等温線を計算した。PSAサイクルにおける高圧及び低圧を表わす1125トル及び263トルにおける窒素容量の差、並びに窒素78%/酸素22%及び窒素95%/酸素5%のガス相組成は、それぞれ、かかる高圧と低圧との間で操作されるPSA法の良好な指標をもたらす(表1)。表1に示された26℃、263トル及び酸素5%/窒素95%のガス相組成における酸素を上回る窒素に対する選択性は、次の式によって与えられる。

$$S = (X_{N_2} / Y_{N_2}) / (X_{O_2} / Y_{O_2})$$

(ここで、 X_{N_2} 及び X_{O_2} はそれぞれ吸着された相における窒素及び酸素のモル分率であり、 Y_{N_2} 及び Y_{O_2} はそれぞれガス相における窒素及び酸素のモル分率である。)

【0035】

【表1】

表 1

本発明の吸着剤並びに市販の5A及び
13Xゼオライトについての収着データ

サンプル	窒素容量の差 (ミリモル/g)	263トルにおける N ₂ /O ₂ 選択性
Li-モルデナイト	0.48	5.86
ゼオライト5A	0.34	3.04
ゼオライト13X	0.3	2.87

【0036】本発明における吸着剤の優れた熱安定性の証拠を表2に提供する。Donald W. Breckは様々なカチオン形の脱水ゼオライトの空気中における熱安定性データを発表した (Zeolite Molecular Sieves, Krieger Publishing Co., Malabar, FL, 1974年、第495頁)。彼のデータは、X線回折 (XRD) によってゼオ

ライト構造の劣化が測定される最低観察可能温度を報告している。本発明の新規のゼオライトの熱安定性の範囲を評価するために、Breckのデータを用いた。

【0037】

【表2】

表 2

本発明の吸着剤並びに市販の5A及び
13Xゼオライトについての熱安定性データ

サンプル	組成	XRDによる初期 分解温度(°C)
Li-モルデナイト	Li 100当量% Si/Al比=5	>700
ゼオライト5A	Ca 96%	540
ゼオライト13X	Na 100%	660

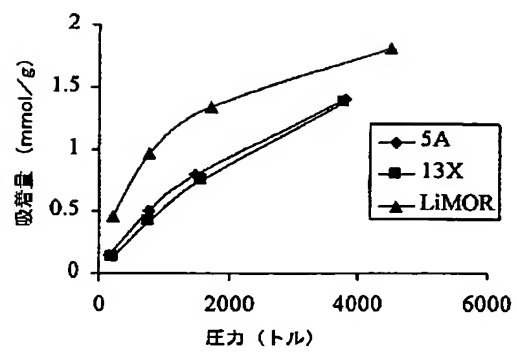
【0038】以上の本発明の説明で、当業者ならば本発明の技術思想から逸脱することなく本発明に対して変更を為すことができるということがわかるだろう。従って、本発明の範囲は、例示されて説明された特定のな具体例に限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】ゼオライト5A、ゼオライト13X及び例1のLi-モルデナイトに対する例2の方法に従った窒素単一成分吸着等温線を示すグラフである。

【図2】ゼオライト5A、ゼオライト13X及び例1のLi-モルデナイトに対する例2の方法に従った酸素単一成分吸着等温線を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】

